

MANUFACTURE OF COPOLYAMIDE BASED ON HEXAMETHYLENE DIAMINE, ADIPIC ACID AND OPTIONAL AT LEAST ONE OTHER SHORT CHAIN DICARBOXYLIC ACID AND DIMERIC ACID

Publication number: JP61200125 (A)

Publication date: 1986-09-04

Inventor(s): JIYAN KOKAARU; JIYAN GORETSUTOO +

Applicant(s): RHONE POULENC SPEC CHIM +

Classification:






- **international:** *C08G69/00; C08G69/28; C08G69/34; C08G69/00*; (IPC1-7): C08G69/34

- **European:** C08G69/34

Application number: JP19860021353 19860204

Priority number(s): FR19850001912 19850207

Also published as:

 JP2006771 (B)
 JP1581852 (C)
 FR2576904 (A1)
 US4680379 (A)
 SG90688 (G)

[more >>](#)

Abstract not available for JP 61200125 (A)

Abstract of corresponding document: **FR 2576904 (A1)**

L'INVENTION CONCERNE UN PROCEDE DE PREPARATION DE COPOLYAMIDES HOMOGENES A PARTIR D'HEXAMETHYLENEDIAMINE, D'ACIDE ADIPIQUE PRIS SEUL OU EN MELANGE AVEC AU MOINS UN AUTRE DIACIDE CARBOXYLIQUE A CHAINE COURTE ET D'UN DIMERE D'ACIDE GRAS.

.....
 Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-200125

⑤ Int.Cl.⁴
C 08 G 69/34識別記号 庁内整理番号
7142-4J

④ 公開 昭和61年(1986)9月4日

審査請求 有 発明の数 1 (全12頁)

⑬ 発明の名称 ヘキサメチレンジアミン、アジピン酸、随意としてのなくとも1種の他の短鎖ジカルボン酸及び二量体酸を基とするコポリアミドの製造方法

⑮ 特 願 昭61-21353

⑯ 出 願 昭61(1986)2月4日

優先権主張 ⑰ 1985年2月7日 ⑱ フランス(FR) ⑲ 85/01912

⑳ 発 明 者 ジャン・コカール フランス国クラボンヌ、グルジウ・ラ・バレンヌ、ルート・デュ・クレスト(番地なし)
 ㉑ 発 明 者 ジャン・ゴレット フランス国エキユリ、シユマン・デ・ムイユ、24
 ㉒ 出 願 人 ローヌ・ブーラン・ス フランス国92400クールブボワ、アブニユ・ダルザス、
 ベシアリテ・シミーク 18、レ・ミロワール)
 ㉓ 代 理 人 弁理士 倉内 基弘 外1名

明 細 書

1 発明の名称

ヘキサメチレンジアミン、アジピン酸、随意としての少なくとも1種の他の短鎖ジカルボン酸及び二量体酸を基とするコポリアミドの製造方法

2 特許請求の範囲

1) ヘキサメチレンジアミン、短鎖ジカルボン酸(群)及び二量体脂肪酸(但し、存在する酸の総量に対する短鎖ジカルボン酸の量が50~99モル%の範囲にある)から、高い融点と良好な可溶性との両方を有する均質コポリアミドを製造する方法において、以下の点:

(A) 工程(a)において、随意に水の存在下で、

(i) 以下の成分;

アジピン酸、随意としてのそれ以外即ち飽和脂環族系若しくは芳香族系の少なくとも1種の短鎖ジカルボン酸、ヘキサメチレンジアミン及び

化合物(α)(ここで、化合物(α)は無機酸、炭酸又はカルボン酸以外の有機酸であり、但し酸基を複数個有する場合にはそのうちの少なくとも1個の25℃の水における電離定数 pK_a が4を超えないものを意味する)若しくは化合物(β)(ここで、化合物(β)は化合物(α)のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩を意味する)のいずれかよりなる触媒;の混合物か又は、

(ii) 以下の成分;

前記短鎖ジカルボン酸(群)とヘキサメチレンジアミンとの理論量の塩、遊離のヘキサメチレンジアミン及び前記触媒;

の混合物のいずれか

よりなる配合物を反応させることによつて、アミノ末端基を有するプレポリマーを製造する(ここで、この第一の工程(a)は、オートクレーブ型の隨意に密閉された系の中で出発混合物を加熱することによつて系内を徐々に大気圧から3MPa(約29.6atm)の範囲の自己発生の水蒸気圧にし、

次いで、この反応混合物中に存在する水を蒸留によつて除去してこの工程の終了時における混合物の温度を $170 \sim 250$ ℃の範囲の値にすることによつて実施すること；

(B) 第二工程(b)において、前記の得られたプレポリマーを二量体脂肪酸と反応させる(但し、この重合は $250 \sim 280$ ℃の範囲の温度で、前重合の際の圧力と同等の値から大気圧若しくはそれより低い圧力であり得る値まで徐々に減少する水蒸気圧下において、所望の粘度を持つコポリアミドを生成するのに十分な時間だけ操作することによつて実施すること；

(C) 種々の成分の比率が以下；

— 短鎖ジカルボン酸(群)と二量体酸との合計に対する短鎖ジカルボン酸(群)の量が $50 \sim 99$ モル%の範囲であり、

— 工程(a)の(ii)において使用するヘキサメチレンジアミンのモル数の、短鎖ジカルボン酸(群)と二量体酸との総モル数に対する比 r_1 が、1と同等又は、随意に理論値より大きく且つ

3) 使用する二量体酸が、 $16 \sim 20$ 個の炭素原子を含有する単量体脂肪酸(群) $80 \sim 100$ 重量%と $8 \sim 15$ 個の炭素原子を含有する単量体脂肪酸(群)及び(又は) $21 \sim 24$ 個の炭素原子を含有する単量体脂肪酸(群) $0 \sim 20$ 重量%とからなる配合物の重合及び分別によつて得られ、生成する二量体酸が、二官能価酸面分 94 重量%以上、一官能価酸面分 1 重量%未満及び官能価が2より大きい酸の面分 5 重量%未満よりなることを特徴とする特許請求の範囲第1～2項のいずれかに記載の方法。

4) 使用する二量体酸が、 18 個の炭素原子を含有する単量体脂肪酸(群)の接触重合から生成する水素化組成物の分別によつて得られる種よりなることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の方法。

5) 使用する前記触媒化合物(α)が次の種類：

亜硫酸、硫酸、次亜磷酸、亜磷酸、オルト磷酸又はピロ磷酸のような無機酸系酸；

式 $R_1 - SO_3H$ (I) の有機スルホン酸

この反応混合物中に過剰のヘキサメチレンジアミン〔これは、工程(a)における蒸留の際に及び(又は)工程(b)における圧力低下の際に起こり得るこの反応成分の損失を補うことを可能にする〕を導入するように決定された値と同等であり、

— 工程(a)の(ii)において使用する遊離のヘキサメチレンジアミンのモル数の、二量体酸のモル数に対する比 r_2 が、比 r_1 について上述した値を有する；

のような比率であること；

を特徴とする前記方法。

2) 使用する短鎖ジカルボン酸群が、単独のアジピン酸又はアジピン酸とそれ以外即ち1,4-シクロヘキサジカルボン酸、イソフタル酸及びテレフタル酸よりなる群から選択される少なくとも1種のジカルボン酸との混合物(但し、この混合物中のアジピン酸の比率は少なくとも 70 モル%とする)よりなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

(式中、 R_1 は $1 \sim 6$ 個の炭素原子を含有する直鎖状又は分枝鎖状アルキル基、 $1 \sim 3$ 個の炭素原子を含有する $1 \sim 3$ 種のアルキル基で随意に置換されたフェニル基、アルキル部分中に $1 \sim 3$ 個の炭素原子を含有し且つベンゼン核が $1 \sim 3$ 個の炭素原子を含有する $1 \sim 3$ 種のアルキル基で随意に置換されていてもよいフェニルアルキル基、又は $1 \sim 3$ 個の炭素原子を含有する $1 \sim 4$ 種のアルキル基で随意に置換されたナフチル基を表わす)、

式 $R_2P(O)(OH)_2$ (II) の有機ホスホン酸

(式中、 R_2 は R_1 について与えたそれぞれの意味を持つアルキル基、フェニル基又はフェニルアルキル基を表わす)、

式 $R_3R_4-P(O)(OH)$ (III) の有機ホスフィン酸

(式中、 R_3 と R_4 とは同一であつても異なつていてもよく、それぞれ $1 \sim 3$ 個の炭素原子を含有する直鎖状アルキル基、 R_1 について与えたそれぞれの意味を持つフェニル基又はフェニルアルキル基を表わす)、

式 $R_5H-P(O)(OH)$ (IV) の亜ホスホン酸

[式中、 R_5 は 1 ～ 4 個の炭素原子を含有する直鎖状又は分枝鎖状アルキル基（このアルキル基は 4 個の炭素原子を含有する場合、分枝を含有する）、 R_1 について与えたそれぞれの意味を持つフェニル基又はフェニルアルキル基を表わす]

のような有機酸類：

よりなることを特徴とする特許請求の範囲第 1 ～ 4 項のいずれかに記載の方法。

6) 使用する前記酸化合物 (α) が、次亜硫酸、亜硫酸、オルト酸、ピロ酸、メチルホスホン酸、フェニルホスホン酸、ベンジルホスホン酸、ジメチルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸、メチルフェニルホスフィン酸、ジベンジルホスフィン酸、メチル亜ホスホン酸、フェニル亜ホスホン酸又はベンジル亜ホスホン酸の群に属する酸から誘導された酸よりなることを特徴とする特許請求の範囲第 5 項記載の方法。

7) 使用する酸化合物 (β) が、特許請求の範囲第 5 項記載の酸から誘導されるナトリウム塩及びカリウム塩、好ましくは特許請求の範囲第 6 項

記載の酸から誘導された酸より得られるナトリウム塩及びカリウム塩よりなることを特徴とする特許請求の範囲第 1 ～ 4 項のいずれかに記載の方法。

8) 最終的に生成するコポリアミドと比較した重量パーセントで表わした強酸化合物 (α) 又は塩化合物 (β) の比率が、一般的に 0.01 ～ 1% の間、好ましくは 0.01 ～ 0.5% の間であることを特徴とする特許請求の範囲第 5 ～ 7 項のいずれかに記載の方法。

9) 前記工程(a)を、密閉系内において大気圧より高く且つ 2 MPa を超えない自己発生の水蒸気圧下で実施することを特徴とする特許請求の範囲第 1 ～ 8 項のいずれかに記載の方法。

10) 前記工程(b)を、以下の手順：

——ポリマー中に導入すべき二量体酸の全部又はその 70 ～ 95% を、10 分間～2 時間の範囲の時間をかけて徐々に添加する

(この際、同時に圧力を前重合の際の最初の値から大気圧に下げ、

反応混合物の温度も同時に、工程(a)の終了時に

達した温度以上の値に上げて 250 ～ 280℃ の範囲にし、

同時に水の蒸留を実施する)；

——前記した二量体酸の添加が終了したら、適当ならば上述の温度及び大気圧において 10 分間～1 時間の範囲の時間反応混合物の撈拌を続けた後に、次いで 5 分間～1 時間の範囲の時間をかけて徐々に 200×10^2 Pa (150 mm Hg) 以下の減圧にする；

——この減圧が達成されたら、適当ならば残りの二量体酸を添加し、前記した 250 ～ 280℃ の範囲の温度及び前記減圧下において 10 分間～1 時間の範囲の時間混合物を撈拌し続け、同時に残りの水も蒸留することによつて重合を完結させる；

の組み合わせによつて実施することを特徴とする特許請求の範囲第 9 項記載の方法。

5 発明の詳細な説明

[技術分野]

本発明は、ヘキサメチレンジアミン、単独又はそれ以外の少なくとも 1 種の短鎖ジカルボン酸との混合物状のアジピン酸、及び二量体脂肪酸（但し、存在する酸（短鎖ジカルボン酸（群）及び二量体酸）の総量に対する短鎖ジカルボン酸（群）の量が 50 ～ 99 モル% の範囲にある）から、高い融点と良好な可塑性との両方を有する均質コポリアミドを製造する方法に関する。

[従来の技術]

ヘキサメチレンジアミン、アジピン酸及び二量体酸を基とするこの種のコポリアミドは、すでに本出願人によつてフランス国特許第 2 459 810 号に記載されている。用語「均質コポリアミド」とは、例えば、存在するかも知れない分散相を溶解タングステン酸によつて固定し、その分散相を検出する走査電子顕微鏡によつて確認できるように、溶解状態においては単一相、固体状態においては単一非晶質相のみを形成するコポリマーを意味するものとする。

この均質性を確認するためのずつと単純な方法

の1つは、段点より少なくとも10℃高い温度に加熱した厚さ約0.2～0.5 cmの溶解物の透明状態を観察することであり、もう1つの方法はこの溶解物を例えば周囲温度の水中に浸漬することによつて急冷した後に得られる直径の小さい棒材又はフィルムの透明状態を観察することである。棒材又はフィルムが完全に透明であるならば、ポリマーは完全に均質であることになる。フィルムの厚さが大きい場合又は冷却速度が遅かつた場合には、半透明部分がある程度の結晶化度の目安となり得る。縦筋又は混在物(例えば目)の入った白色フィルムは、不均質度が大きいことを示す。この均質性によつて、問題のコポリマーは良好な透明性に加えて容易に再現し得る熱的・機械的特性ないし機械的耐熱性を有することになる。用語「良好な可撓性を有するコポリマー」とは、その曲げ弾性率がポリヘキサメチレンアジバミド(66-ナイロン)又はポリカプロラクタム(6-ナイロン)のような通常のポリアミドの曲げ弾性率よりもかなり低く、例えばポリウンデカンアミド(11-

ナイロン)のような可撓性があるとみなされているポリアミドの曲げ弾性率とほぼ同じ又はそれより低いコポリアミドを意味するものとする。

この従来のタイプのコポリアミドにおいては、実質的に短鎖ジカルボン酸(アジピン酸)分子と一部のヘキサメチレンジアミン分子との縮合から誘導されるセグメントの集合によつて、結晶化度並びにその結果としての高い融点及び良好な機械的耐熱性を得る能力がもたらされる。可撓性及び良好な弾性を得る能力は、二量体脂肪酸と残りのヘキサメチレンジアミン分子との縮合から誘導されるセグメントの集合によつて実質的にもたらされる。存在する酸の総量と比較した短鎖ジカルボン酸の量を50～99モル%の範囲で変化させることによつて、融点が多少高く或いは低く且つ可撓性が多少大きく或いは小さいコポリアミドが得られることは自明である。短鎖ジカルボン酸の量が70～90モル%の範囲にあるコポリアミドは、高い融点と優れた可撓性との両方を有しているもので特に興味深い。

前記フランス国特許には、上述のような均質コポリアミドを製造するための特定の方法もまたいくつかに記載されている。この第一の方法によれば、次の工程、すなわち、

(1) 不均質媒質中においてアジピン酸、二量体酸及びヘキサメチレンジアミンの混合物又はそれらの対応する塩の混合物からプレポリマーを製造する工程と

[但し、この出発混合物の成分の量は、酸の総量に対するアジピン酸の量が50～99モル%の範囲にあり且つアミノ基及びカルボキシル基の含有量が絶対値として5%以上異なるような量であり、

この重合反応工程は、1.3～2.5 MPaの水蒸気圧下において30分間～数時間の時間をかけて徐々に且つ一定の割合で加熱することによつて出発混合物を270℃に加熱することよりなる(これは、次の段階(2)の出発時の化学平衡状態である)]、

(2) 次に、1.3～2.5 MPaの水蒸気圧下270～290℃の温度において0.5～5時間、均質化

する工程と(この間、アミド化反応の平衡状態は変化させない)、

(3) 最後に、こうして得られた均質プレポリマーを、大気圧又はそれより低い圧力下260～290℃の温度において30分間～数時間通常の方法で重縮合させて、所望のコポリアミドに転化させる工程が実施される。

第二の方法によれば、次の工程、すなわち

(1) 不均質媒質中においてアジピン酸、二量体酸及びヘキサメチレンジアミンの混合物又はそれらの対応する塩の混合物からプレポリマーを製造する工程と、

(但し、この出発混合物の成分の量は、酸の総量に対するアジピン酸の量が50～99モル%の範囲にあり且つアミノ基及びカルボキシル基の含有量が絶対値として5%以上異なるような量であり、

この前重合反応は、30分間～数時間の時間をかけて徐々に且つ一定の割合で出発混合物を次の段階(2)の開始時に対応する温度にしてなる)、

(2) 次に、265～290℃の温度において10分間～2時間均質化する工程と、
 (3) 最後に、不足の反応成分を通常の方法で徐々に添加し、所望のコポリアミドが得られるまで大気圧又はそれより低い圧力下260～290℃の温度において30分間～数時間の時間で重縮合を完了させる工程が実施される。

最後に、第三の方法によれば、不均質媒質中150～300℃の温度において、アジピン酸、二量体酸及びヘキサメチレンジアミンから直接コポリマーが製造される

〔但し、酸の総量に対するアジピン酸の量は50～99モル%であり且つアミノ基及びカルボシル基の含有量が絶対値として5%以上異ならず、

また不均質媒体は上記3種の出発化合物又はそれらの対応する塩の混合物並びに(又は)アジピン酸とヘキサメチレンジアミン及び二量体酸とヘキサメチレンジアミンとの分子量5000未満のオリゴマーのための第3の溶媒(これは、アミド

化反応及びその反応成分に対して不活性であるもの)を使用することによつて均質化される〕。

〔発明の目的〕

本発明は、工業用反応器の占有時間を著しく長くし早期にコポリアミドの分解を引き起こしがちな、高温における中間均質化工程を用いなくて、また回収した時に他の問題点をもたらしがちな有機溶媒を使用しないで、均質コポリアミドを製造することを目的とする。

〔発明の概要〕

より詳細には、本発明は、ヘキサメチレンジアミン、短鎖ジカルボン酸(群)及び二量体脂肪酸(但し、存在する酸の総量に対する短鎖ジカルボン酸の量が50～99モル%の範囲にある)から、高い融点と良好な可塑性との両方を有する均質コポリアミドを製造する方法において、以下の点：

(A) 第一工程(a)において随意に水の存在下で、

(i) 以下の成分；

アジピン酸、随意としてのそれ以外の即ち飽和脂環族系若しくは芳香族系の少なくとも1種の

短鎖ジカルボン酸、ヘキサメチレンジアミン及び化合物(α)(ここで、化合物(α)は無機酸、炭酸又はカルボン酸以外の有機酸、炭酸であり、但し酸基を複数個有する場合にはそのうちの少なくとも1個の25℃の水中における電離定数pKaが4を越えないものを意味する)若しくは化合物(β)(ここで、化合物(β)は化合物(α)のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩を意味する)のいずれかよりなる触媒；
 の混合物か又は、

(ii) 以下の成分；

前記短鎖ジカルボン酸(群)とヘキサメチレンジアミンとの理論量の塩、遊離のヘキサメチレンジアミン及び前記触媒；
 の混合物のいずれか

よりなる配合物を、反応させることによつて、アミノ末端基を有するプレポリマーを製造する(ここで、この第一の工程(a)は、オートクレーブ型の随意に密閉された系の中で出発混合物を加熱することによつて系内を徐々に大気圧から3MPa

(約29.6 atm)の範囲の自己発生の水蒸気圧にし、次に、この反応混合物中に存在する水を蒸留によつて除去してこの工程の終了時における混合物の温度を170～250℃の範囲の値にすることによつて実施すること)；

(B) 第二工程(b)において、前記の得られたプレポリマーを二量体脂肪酸と250～280℃の範囲の温度で、前重縮合の際の圧力と同等の値から大気圧(前記工程(a)を大気圧より高い圧力下で実施する場合)若しくはそれより低い圧力(前記工程(a)を大気圧と同等又はそれより高い圧力下で実施する場合)であり得る値まで徐々に減少する水蒸気圧下において、所望の粘度を持つコポリアミドを生成するのに十分な時間だけ反応させることによつて重縮合させることより成り、

(C) 上記の種々の成分の比率が以下；

— 短鎖ジカルボン酸(群)と二量体酸との合計に対する短鎖ジカルボン酸(群)の量が50～99モル%の範囲であり、

— 工程(a)の(i)において使用するヘキサメチレン

ジアミンのモル数の、短鎖ジカルボン酸（群）と二量体酸とのモル数に対する比 r_1 が、1 と同等又は、随意に理論量より大きく且つこの反応混合物中に過剰のヘキサメチレンジアミン〔これは、工程(a)における蒸留の際に及び（又は）工程(b)における圧力低下の際に起こり得るこの反応成分の損失を補うことを可能にするに足る量〕を導入するように決定された値と同等であり、

— 工程(a)の(ii)において使用する遊離のヘキサメチレンジアミンのモル数の、二量体酸のモル数に対する比 r_2 が、比 r_1 について上述した値を有する；

のような比率であること；

を特徴とする前記方法に関する。

〔発明の具体的な説明〕

本明細書において論じられる圧力は常に絶対圧である。

「反応混合物中に存在する水」という用語は、短鎖ジカルボン酸（群）とヘキサメチレンジアミ

キサメチレンジアミンの損失が起こりそれが適度である場合、この反応成分の使用量は、比 r_1 及び r_2 が1より大きい数から1.3までの範囲の値になるような値が適していることがわかった。

「短鎖ジカルボン酸（群）」という用語が、単独のアジピン酸又は、それ以外即ち飽和脂環族系若しくは芳香族系の少なくとも1種の短鎖ジカルボン酸との混合物の形のアジピン酸を意味するものとすることは明白である。より明確には、本発明の範囲内に含まれる脂環族系及び（又は）芳香族系ジカルボン酸は、多くとも12個の炭素原子を含有する化合物であり、この種の適したジカルボン酸としては、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、イソフタル酸、及びテレフタル酸が挙げられる。使用し得る短鎖ジカルボン酸群混合物中のアジピン酸の比率は、通常少なくとも70モル%である。

前記フランス国特許においては、採用する均質化工程の際に、それ以上アミド化反応を受けないアミノ基及びカルボキシル基が、アジピン酸とヘ

ンとの重縮合の際に生成する水と場合によつて反応混合物の成分と共に初めに導入する水とを加えたものを意味するものとする。最初に導入する水の量は臨界的ではなく、広い範囲内で変化し得る。

「所望の粘度を持つコポリアミド」という用語は、通常の方法で射出成形及び押出成形し得るのに充分高い溶解粘度を有するコポリアミドを意味するものとする。より正確には、この用語は、後に記載する条件下で測定した溶解粘度が少なくとも1500ポイズ、好ましくは3000~60000ポイズであるコポリアミドを意味するものとする。

前記したヘキサメチレンジアミンの損失は、例えば使用する装置に蒸留塔が備えられていない場合に起こる。これらの条件下において与えられた装置及び与えられた装入物については、それぞれの操作の際に伴出されるヘキサメチレンジアミンの量及びその結果として反応するアミノ基とカルボキシル基との間の平衡を保つために出発反応混合物中に導入すべきこの反応成分の過剰分を決定するのに単純な方法を使用し得る。一般的に、ヘ

キサメチレンジアミンとのブロックオリゴマー及び（又は）二量体酸とヘキサメチレンジアミンとのオリゴマーを切断するのに使用され、その結果は均質のランダムブレポリマーが生成するものと考えられる。本発明の方法において工程(a)で生成したブレポリマーは均質な予備成形されたポリヘキサメチレンアミド構造の形状にあり、驚いたことにそれに続く二量体酸の添加によつてもその均質性が変化せず、さらにこの二量体酸とヘキサメチレンジアミンとのオリゴマーは予備成形されたポリヘキサメチレンアミドのオリゴマーと相容れないものと考えられる。

使用する二量体酸は、16~20個の炭素原子を含有する単量体脂肪酸（群）80~100重量%と8~15個の炭素原子を含有する単量体脂肪酸（群）及び（又は）21~24個の炭素原子を含有する単量体脂肪酸（群）0~20重量%とを含有する配合物の重合によつて得られる。ここで用語、「単量体脂肪酸」とは、飽和又は不飽和で直鎖状又は分枝鎖状の脂肪族モノカルボン酸を意

味するものとする。

飽和の直鎖状若しくは分枝鎖状単量体脂肪酸としては、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、イソパルミチン酸、ステアリン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸などが挙げられる。

エチレン系不飽和結合を有する直鎖状若しくは分枝鎖状単量体脂肪酸としては、3-オクテン酸、11-ドデセン酸、オレイン酸、ラウロレイン酸、ミリストレイン酸、パルミトレイン酸、ガドレイン酸、セトレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エイコサテトラエン酸、シヤウルモグリニン酸が挙げられる。また、アセチレン系不飽和結合を有するある種の脂肪酸からも重合体酸が生成し得るが、しかしこの重合体酸は自然状態において興味をひくほどの量を生成せず、従つて経済的価値が非常に低い。

過酸化物又はルイス酸のような触媒が随意に存在する下における熱重合によつて得られる重合体脂肪酸は、例えば真空蒸留又は溶媒抽出のような

れる)が重合体脂肪酸の製造に対して特に好ましい原料である。

触媒として使用する強い無機又は有機酸無機化合物(α)としては、前記したような酸素を含有した一価又は多価酸(少なくとも1個の酸基の25℃の水中における電離定数pKaが4以下であるもの)を使用する。

本発明に適した強酸としては、例えば:

—無機酸系酸の中からは亜硫酸、硫酸、次亜塩酸、亜硝酸、オルト硝酸又はピロ硝酸、

—有機酸系酸の中からは、

・式 R_1-SO_3H (I) の有機スルホン酸

(式中、 R_1 は1~6個の炭素原子を含有する直鎖状又は分枝鎖状アルキル基、1~3個の炭素原子を含有する1~3種のアルキル基で随意に置換されたフェニル基、アルキル部分中に1~3個の炭素原子を含有し且つベンゼン核が1~3個の炭素原子を含有する1~3種のアルキル基で随意に置換されていてもよいフェニルアルキル基、又は1~3個の炭素原子を含有する1~4種のアルキ

ル基で随意に置換されたナフチル基を表わす)、

・式 $R_2P(O)(OH)_2$ (II) の有機ホスホン酸
(式中、 R_2 は R_1 について与えたそれぞれの意味を持つアルキル基、フェニル基又はフェニルアルキル基を表わす)、

・式 $R_3R_4-P(O)(OH)$ (III) の有機ホスフィン酸
(式中、 R_3 と R_4 とは同一であつても異なつていてもよく、それぞれ1~3個の炭素原子を含有する直鎖状アルキル基、 R_1 について与えたそれぞれの意味を持つフェニル基又はフェニルアルキル基を表わす)、

・式 $R_5H-P(O)(OH)$ (IV) の亜ホスホン酸
[式中、 R_5 は1~4個の炭素原子を含有する直鎖状又は分枝鎖状アルキル基(このアルキル基は4個の炭素原子を含有する場合、分枝を含有する)、 R_1 について与えたそれぞれの意味を持つフェニル基又はフェニルアルキル基を表わす]

が挙げられる。

強酸化合物(α)として使用するのに好ましいものは、塩から誘導される酸及び、特に次亜塩酸、

慣用の方法を使用することによつて分別することができる。また、それらを水素化することによつてその不飽和度を低下せしめ、それにより着色度を減少させることもできる。

本発明において使用するのに好ましい二量体酸は、二官能価酸の画分が94重量%より多く、一官能価酸の画分が1重量%未満、さらに好ましくは0.5重量%以下であり、官能価が2より大きい酸の画分が5重量%未満、さらに好ましくは3重量%以下である分別された重合体脂肪酸である。

さらに好ましい二量体酸は、さらに水素化した重合体脂肪酸の分別(上述の画分にする)によつて得られたものである。

特に好適な二量体酸は、18個の炭素原子を有する単量体脂肪酸(群)の接触重合により生じる水素化された組成物を分別することによつて得られるものである。これに関して、容易に供給されること及び重合が比較的容易であることから、オレイン酸、リノール酸及びリノレン酸(それら単独で、対で又は好ましくは三者の混合物で用いら

る)が重合体脂肪酸の製造に対して特に好ましい原料である。

・式 $R_2P(O)(OH)_2$ (II) の有機ホスホン酸

(式中、 R_2 は R_1 について与えたそれぞれの意味を持つアルキル基、フェニル基又はフェニルアルキル基を表わす)、

・式 $R_3R_4-P(O)(OH)$ (III) の有機ホスフィン酸

(式中、 R_3 と R_4 とは同一であつても異なつていてもよく、それぞれ1~3個の炭素原子を含有する直鎖状アルキル基、 R_1 について与えたそれぞれの意味を持つフェニル基又はフェニルアルキル基を表わす)、

・式 $R_5H-P(O)(OH)$ (IV) の亜ホスホン酸

[式中、 R_5 は1~4個の炭素原子を含有する直鎖状又は分枝鎖状アルキル基(このアルキル基は4個の炭素原子を含有する場合、分枝を含有する)、 R_1 について与えたそれぞれの意味を持つフェニル基又はフェニルアルキル基を表わす]

が挙げられる。

強酸化合物(α)として使用するのに好ましいものは、塩から誘導される酸及び、特に次亜塩酸、

亜硫酸、オルト硫酸、ピロ硫酸、メチルホスホン酸、フェニルホスホン酸、ベンジルホスホン酸、ジメチルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸、メチルフェニルホスフィン酸、ジベンジルホスフィン酸、メチル亜ホスホン酸、フェニル亜ホスホン酸又はベンジル亜ホスホン酸である。

酸の塩化合物 (β) としては、一般的に無機又は有機酸系酸化合物 (α) より誘導されるアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩を使用する。

塩化合物 (β) として使用するのに好ましいものは、反応混合物中に完全に溶解するものである。これら好ましい塩化合物 (β) の中では、前述の特に好適なタイプの無機又は有機酸系酸化合物 (α) から誘導されるナトリウム塩及びカリウム塩が適している。特に適した塩化合物 (β) は、名称を前記した、塩から誘導される好ましい酸より誘導されるナトリウム塩及びカリウム塩である。

最終的に生成するコポリアミドと比較した重量パーセントで表わした強酸化合物 (α) 又は塩化合物 (β) の比率は、一般的に 0.01 ~ 1% の間、

る。また、プレポリマー中の遊離のアミノ基と二量体酸との間のアミド化反応における理論量又はその意図的な超過分は、粘度の調節 (これは、工程 (b) における重合混合物の機械的撹拌のトルク抵抗を「現場」測定することによつて有利に評価され得る) によつて調節することができる。

本発明の方法を実施するにあつて、ヘキサメチレンジアミンは固体状、溶液状又は水溶液状で 사용할ことができる。また、短鎖ジカルボン酸 (群) とヘキサメチレンジアミンとの塩も、固体状、溶液状又は水溶液状で 사용할ことができる。

本発明の方法の工程 (a) を実施するにあつては、密閉系中で大気圧より高く且つ 2 MPa 以下の自己発生の水蒸気圧下において操作を実施するのが好ましい。蒸留を実施するために必要な自己発生の水蒸気圧は、例えば 10 分 ~ 2 時間の時間をかけて 150 ~ 220 °C の温度まで徐々に加熱することによつて得られよう。

本発明の方法において前記した好ましい態様で実施される工程 (a) に続く工程 (b) を実施するにあつ

好ましくは 0.01 ~ 0.5% の間である。強酸化合物 (α) 又はそれらの塩化合物 (β) 及び特に塩から誘導されるこの種の化合物は、重合反応の際の触媒作用に加えて、最終的に生成するコポリアミドを光による分解から保護するという利点を持つ。

本発明の方法の良好な操作を確保したいならば、使用する種々の成分のそれぞれの比率をできる限り完全に守るように注意する。本発明の好ましい具体例では、工程 (a) においてその (ii) のように短鎖ジカルボン酸 (群) をヘキサメチレンジアミンとの塩の形状で使用する。一方では短鎖ジカルボン酸 (群) とヘキサメチレンジアミンとの塩の製造における理論量を、他方では遊離のヘキサメチレンジアミンと二量体酸との間の理論量又はその意図的な超過分を確保するためには、使用時の含有量が正確に知られている反応成分を正確に計量すればよい。短鎖ジカルボン酸 (群) の塩の理論量は、この塩を適当な溶媒で希釈した試料溶液の pH を測定することによつて調節することができる。

つて、以下の手順：

—ポリマー中に導入すべき二量体酸の全部又はその例えば 70 ~ 95% を、例えば 10 分間 ~ 2 時間の範囲の時間をかけて徐々に添加する

(この際、同時に圧力を前重合の際の最初の値から大気圧に下げ、

反応混合物の温度も同時に工程 (a) の終了時に達した温度以上の値に上げて 250 ~ 280 °C の範囲にし、

同時に水の蒸留を実施する)；

—前記した二量体酸の添加が終了したら、適当ならば上述の温度及び大気圧において例えば 10 分間 ~ 1 時間の範囲の時間反応混合物の撹拌を続けた後に、次いで例えば 5 分間 ~ 1 時間の範囲の時間をかけて徐々に 200×10^2 Pa (150 mm Hg) 以下の減圧にする；

—この減圧が達成されたら、適当ならば残りの二量体酸を添加し、前記した 250 ~ 280 °C の範囲の温度及び前記減圧下において例えば 10 分間 ~ 1 時間の範囲の時間混合物を撹拌し続け同時に

残りの水を蒸留することによつて重重合を完結させる；

の組み合わせによつて操作を実施するのが好ましい。

工程(a)を大気圧より高い自己発生圧力下において実施する場合には、この圧力が前記した本発明の方法の圧力の最大値に近い（又はそれと同等の）場合、二量体酸の全部又は一部を導入する前に、前重合の圧力より5～30%低い値 p_1 に自己発生の水蒸気圧を低下せしめるという僅かな圧力低下を果たすのがよい。次いで、二量体酸の全部又は一部を徐々に添加し、同時に圧力を前重合の際の初期値からではなく前記 p_1 から大気圧の値に低下せしめるということが、前記した工程(b)の好ましい態様の範囲内であることを理解されたい。

本方法によるコポリアミドを製造するための混合物には、1種又はそれ以上の添加剤特に酸化、紫外線、光又は熱による分解に対する安定剤又は防止剤、滑剤、着色剤、成核剤、消泡剤及び無機フィルターのようなものを添加することができる。

差熱曲線を求め、この曲線上で融点(T_m)及び冷却時の結晶化点(T_c)を決めることができる。

溶解粘度

溶解粘度は、ダベンポート(Davenport)式レオメーターを用いて、種々の剪断勾配(下記の実施例に示す)の下に260℃において測定する。その結果はポイズの単位で表わす。

コポリアミド中の末端基の定量

以下に記載する方法によつて、1回の滴定で1個の試料の2種の末端基を定量することができる。該ポリアミドを、室温に攪拌しながらトリフルオルエタノールとクロロホルムとの混合物に溶解させる。溶解後に、0.05N水酸化テトラブチルアンモニウムの水-アルコール溶液を添加し、最後に窒素気流下において0.05N塩酸標準溶液を使用して電位差滴定を実施する。2つの電位段階を示す電位差曲線を利用することによつて2種の末端基を定量することができる。

機械的引張特性の測定

機械的引張特性は、相対湿度RH=0%にコン

本発明の方法によつて、融点が高く且つ可撓性が改良されたために良好な耐熱性及び機械的強度を有する均質コポリアミドを得ることが可能になる。該コポリアミドは完全に均質であるので、透明性が改善されており、また通常の射出成形、押出又は紡糸法によつて非常に均一性の高い部品、フィルム又はファイバーのような成形品を得るために使用することができる。

〔実施例〕

以下の実施例は、本発明の実施方法を例示するためのものであり、本発明を何ら限定するものではない。

これらの実施例では多くの検査を行う。同様に、各種の性質を測定する。これらの検査及び測定を行う操作方法及び(又は)規準を以下に示す。

微小熱量分析

重合体は、融解吸熱 E_m 及び結晶化発熱 E_c のような融解特性により特徴づけられる。

これらの測定は、10℃/分の昇温及び降温変化を受けた試料について行う。これにより微小示

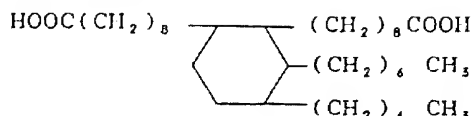
デイシヨニングした試験片について、フランス国標準規格NF T-51034(インストロン型張力計をけん引速度10mm/分にて用いる)に従つて25℃において測定する。相対湿度RH=0%のコンデイシヨニング：測定を実施する前に、試験片をデシケーター内のシリカゲル上に置き、 $0.66 \times 10^2 \sim 1.33 \times 10^2$ Pa(約0.5～1mmHg)の圧力下、室温において24時間乾燥させる。

振り弾性率

振り弾性率は、ISO標準規格R537に従つて、振動数のオーダーが1ヘルツの自動振れ振子を用いて、数点の温度(-20℃、0℃、+20℃、+40℃、+60℃)において測定する。試験片は、RH=0%にコンデイシヨニングする。測定結果はMPaの単位で表わされる。

下記の実施例においては、二量体酸としてユニヒエマ・ヒエミー(Unichema Chemie)社より登録商標名「Pripol 1010」として市販されている、二官能価酸画分が95重量%以上の化合物を使用した。この二官能価酸の画分は、36個の炭素原

子を含む異性体の混合物からなり、その主要成分をなす分子種は次式：



の飽和化合物である。一官能価酸の面分（その含有重量比は以下に示す）は、実質的にオレイン酸からなる。官能価が2より大きい酸の面分（その含有重量比も以下に示す）は54個の炭素原子を含む異性体三量体の混合物から実質的になる。この二量体酸の平均分子量は約571である。

例 1

操作は、機械的攪拌機、加熱装置及び大気圧より高い圧力又は大気圧より低い圧力において操作できるようにする装置を備えた7.5ℓのステンレス製オートクレーブ内で実施する。

工程(a)：

室温において装置内に以下の装入物：

- ・乾燥固体状のアジピン酸と 208.67g
- ヘキサメチレンジアミンとの塩 (7.955モル)

温度を250℃に保ちながら、圧力を1.5MPa（約14.8 atm）に下げる。次いで、この攪拌した混合物中に二量体脂肪酸（ユニヒエマーヒエミ社より登録商標名「Pripol 1010」として市販されている、単量体含有率0.3%、三量体含有率3%のもの）89.5g（1.567モル）を、1時間35分かけて一定の速度で添加する。二量体酸を添加している間に、オートクレーブ内の圧力が大気圧まで徐々に低下し、混合物の温度が270℃まで徐々に上昇する。

次いで、混合物の温度を270℃に保ちながら、40分かけて徐々に圧力を 1.33×10^2 Pa（約0.131 atm）にする。この減圧が達成されたら、さらに二量体酸90g（0.158モル）を一定の速度で添加する。 1.33×10^2 Paの圧力下、270℃においてこの混合物を30分間攪拌し続けることによつて、重合が完結する。

攪拌を止め、次いでオートクレーブ内を窒素圧 5×10^2 Pa（約4.9 atm）にしてポリマーを取り出す。粒状でオートクレーブから押出されるポ

- ・脱イオン水 700g
- ・32.5重量%ヘキサメチレンジアミン水溶液 74.65g
(2.088モル)
- ・50重量%次亜硫酸水溶液 6g
- ・シリコン系消泡剤〔ロース・ブーラン・スペシアリテ・シミーク
(Rhône-Poulenc Spécialités
Chimiques) 社より、登録商標名
「Rhodorsil Si 434」として市販
されているもの 0.3g

を導入する。

攪拌を開始し、 7×10^5 Pa（約6.9 atm）に加圧し次いで圧を抜くという操作により5回窒素パージを行う。自己発生の圧力を保ちながら、この攪拌した混合物の温度を1時間15分かけて徐々に217℃に上げる。自己発生の圧力は1.8MPa（約17.8 atm）に達する。この混合物の温度が250℃に達するように、2時間かけて圧力下で水を留去させる。

工程(b)：

リマーを冷水浴中に通過させることによつて冷却し、次いで粒状にし、乾燥させる。

得られたポリマーは完全に透明であり、従つて均質である。乾燥顆粒について測定した結果、このポリマーは以下の特性を有していた：

- ・融点 (T_m) 241℃
- ・冷却時の結晶化点 (T_c) 191℃
- ・末端基含有率
 - COOH 17.5 meq/kg
 - NH₂ 116.4 meq/kg
- ・剪断勾配 $\dot{\gamma} = 18.6 \text{ sec}^{-1}$ の下、
 - 260℃における溶液粘度 6000ポイズ
- ・機械的引張特性
 - 破断強さ 64.3 MPa
 - 破断点伸び 270%
 - 引張弾性率 750 MPa
- ・熱機械的振り弾性（振り弾性率）
 - 20℃ 600 MPa
 - 0℃ 570 MPa
 - +20℃ 500 MPa

+40℃	-----	320MPa
+60℃	-----	125MPa

例 2

操作は、例1に記載したものを備えた75ℓのステンレス製オートクレーブ内で実施する。

工程(a):

室温において装置内に以下の装入物:

- ・乾燥固体状のアジピン酸と 1043.3g
ヘキサメチレンジアミンとの塩 (3978モル)
- ・32.15重量%ヘキサメチレン 1424g
ジアミン水溶液 (3939モル)
- ・50重量%次亜硫酸水溶液 6g
- ・シリコン系消泡剤(例1に

記載のもの) 0.3g

を導入する。

撹拌を開始し、1MPa(約9.9atm)に加圧し次いで圧を抜くという操作により5回昇降バーを行う。自己発生の圧力を保ちながら、この撹拌した混合物の温度を1時間かけて徐々に217℃に上げる。自己発生の圧力は1.8MPa(約

17.8atm)に達する。この混合物の温度が230℃に達するように、1時間かけて圧力で水を留去させる。

工程(b):

温度を230℃に保ちながら、圧力を1.5MPa(約14.8atm)に下げる。次いで、この撹拌した混合物中に前記例1に記載した二量体脂肪酸「Pripol 1010」1566g(2743モル)を、1時間30分かけて一定の速度で添加する。二量体酸を添加している間に、オートクレーブ内の圧力が大気圧まで徐々に低下し、混合物の温度が260℃まで徐々に上昇する。この混合物を大気圧下、260℃において30分間撹拌する。

次いで、混合物の温度を260℃に保ちながら、30分かけて徐々に圧力を 1.33×10^2 Pa(約0.131atm)にする。この減圧が達成されたら、さらに二量体酸220g(0.385モル)を一定の速度で添加する。 1.33×10^2 Paの圧力下、260℃においてこの混合物を30分間撹拌し続けることによつて、重縮合が完結する。

撹拌を止め、次いでオートクレーブ内を真空圧 5×10^5 Pa(約4.9atm)にしてポリマーを取り出す。塊状でオートクレーブから押出されるポリマーを冷水浴中に通過させることによつて冷却し、次いで粒状にし、乾燥させる。

得られたポリマーは完全に透明であり、従つて均質である。乾燥顆粒について測定した結果、このポリマーは以下の特性を有していた:

- ・融点(T_m) ----- 214℃
- ・冷却時の結晶化点(T_c) ----- 145℃
- ・末端基含有率
 - COOH ----- 54.48meq/kg
 - NH₂ ----- 9.47meq/kg
- ・剪断勾配 $\dot{\gamma} = 10 \text{ sec}^{-1}$ の下、
 - 260℃における溶解粘度 ----- 4000ポイズ
- ・機械的引張特性
 - 破断強さ ----- 49.7MPa
 - 破断点伸び ----- 300%
 - 引張弾性率 ----- 325MPa
- ・熱機械的振り弾性(振り弾性率)

-20℃	-----	470MPa
0℃	-----	400MPa
+20℃	-----	235MPa
+40℃	-----	100MPa

比較試験として、触媒(次亜硫酸)を使用せずに前記の例の操作を行う。反応成分の装入物は、以下の通りである:

工程(a):

- ・乾燥固体状のアジピン酸と 1043.3g
ヘキサメチレンジアミンとの塩 (3978モル)
- ・32.15重量%ヘキサメチレン 1424.8g
ジアミン水溶液 (3450モル)
- ・シリコン系消泡剤 Si454 0.3g

工程(b):

- ・最初に添加する二量体酸 1716g
(3005モル)
- ・2度目に添加する二量体酸 126g
(0.220モル)。

得られたポリマーは完全に透明であり、従つて均質である。しかしながら、末端基の含有率は:

-COOH 68.5 meq/kg
 -NH₂ 55 meq/kg

と高く、この結果から、次亜塩酸の不在下においては重合が遅くなることがわかる。さらに、剪断勾配 $\dot{\gamma} = 10 \text{ sec}^{-1}$ の下、260℃において測定した溶解粘度が約900ポイズと低いことがわかった。

代理人の氏名

倉内 基



同

風間 弘

